

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-106779
(43)Date of publication of application : 20.04.1999

(51)Int.CI. C10M169/04
B32B 27/34
C09D179/08
C10M107/44
C10M149/18
F16C 33/10
// C10N 20:00
C10N 30:06
C10N 40:02
C10N 50:08

(21)Application number : 09-271421 (71)Applicant : TAIHO KOGYO CO LTD
(22)Date of filing : 03.10.1997 (72)Inventor : KANAYAMA HIROSHI
KAWAKAMI SHINYA
GOHARA CHIAKI
KABETANI TAISUKE

(54) SOLID LUBRICATING FILM COMPOSITION AND PLAIN BEARING MATERIAL USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a bearing material having a high wear resistance and a good sliding property.
SOLUTION: A solid lubricating film composition contains from 30 to 70 vol.% of at least one resin chosen from a polyimide resin and a polyamideimide resin having a tensile strength of 100 MPa or larger and from 30 to 70 vol.% solid lubricant (and, if required, contains from 0.3 to 10 vol.% friction controller and/or extreme-pressure agent). A plain bearing material is prepared by forming a film using the above-mentioned composition on the surface of a bearing base.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-106779

(43)公開日 平成11年(1999)4月20日

(51)Int.Cl.⁶

C 10 M 169/04

B 32 B 27/34

C 09 D 179/08

C 10 M 107/44

識別記号

F I

C 10 M 169/04

B 32 B 27/34

C 09 D 179/08

Z

B

C 10 M 107/44

審査請求 未請求 請求項の数3 O.L (全5頁) 最終頁に統ぐ

(21)出願番号

特願平9-271421

(22)出願日

平成9年(1997)10月3日

(71)出願人 000207791

大豊工業株式会社

愛知県豊田市緑ヶ丘3丁目65番地

(72)発明者 金山 弘

愛知県豊田市緑ヶ丘3丁目65番地 大豊工業株式会社内

(72)発明者 川上 真也

愛知県豊田市緑ヶ丘3丁目65番地 大豊工業株式会社内

(72)発明者 郷原 千明

愛知県豊田市緑ヶ丘3丁目65番地 大豊工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

最終頁に統ぐ

(54)【発明の名称】 固体潤滑被膜組成物及びそれを用いた滑り軸受材料

(57)【要約】

【課題】 優れた耐摩耗性及び摺動特性を有する軸受材料を得る。

【解決手段】 引張強度100MPa以上のポリイミド樹脂及びポリアミドイミド樹のうちの少なくとも1種の樹脂30～70vol%並びに固体潤滑剤30～70vol%を含有する（更に必要に応じて0.3～10vol%以下の摩擦調整剤及び／又は極圧剤を含有する）固体潤滑被膜組成物、及び上記組成物を軸受基材表面に被覆形成した滑り軸受材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 引張強度100 MPa以上のポリイミド樹脂及びポリアミドイミド樹脂から選択される少なくとも1種の樹脂30～70 v/o 1%並びに固体潤滑剤30～70 v/o 1%を含有することを特徴とする固体潤滑被膜組成物。

【請求項2】 固体潤滑剤の0.3～10 v/o 1%を摩擦調整剤及び極圧剤のうちの少なくとも1種で置き換えることを特徴とする請求項1記載の固体潤滑被膜組成物。

【請求項3】 軸受基材表面に、請求項1又は2記載の固体潤滑被膜組成物を被覆形成したことを特徴とする滑り軸受材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、自動車やその他の産業機械用のエンジンにおける滑り軸受材料等に被覆形成されて用いられる固体潤滑被膜組成物及びそれを用いた滑り軸受材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 自動車エンジンの滑り軸受材料としては、一般にアルミニウム合金やPb系オーバレイ付き銅鉛合金が用いられており、近年は高出力及び高回転による自動車エンジンの高性能化が著しく、優れた摺動性能の軸受材料の出現が望まれている。

【0003】 特開平4-83914号公報には、アルミニウム系軸受合金の表面に、95～55重量%の固体潤滑剤と、10～45重量%のポリイミド系バインダーから成るコーティング層を形成したすべり軸受材料が記載されている。このような固体潤滑被膜により、アルミニウム合金軸受の初期のなじみ性が向上し、優れた耐疲労性及び耐焼付性が発揮される。更に、当該公報には、上記固体潤滑剤の1～20重量%を摩擦調整剤に置き換えることにより、固体潤滑被膜の耐摩耗性が改良されることが記載される。

【0004】 また、特開平7-247493号公報では、70～97重量%の固体潤滑剤と、3～30重量%のバインダー（ポリイミド系樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂）からなる固体潤滑被膜に、膜形成補助剤を添加することにより、固体潤滑剤が強固に保持され、初期のなじみ性がよいため耐焼付性が優れ、脱落が防止されているため耐摩耗性が良好となることが記載されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来技術における上記固体潤滑被膜では、固体潤滑剤の添加量が55～97重量%以上と多く、コーティング層内の強度や固体潤滑剤の保持力が未だ不十分であるため、満足すべき耐摩耗性が得られなかった。

【0006】 従って、本発明は、優れた耐摩耗性及び摺

動特性を有する、固体潤滑剤及びバインダーを含有する固体潤滑被膜組成物、及びそれを用いた滑り軸受材料を得ることを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記課題は、引張強度100 MPa以上のポリイミド樹脂及びポリアミドイミド樹脂から選択される少なくとも1種の樹脂30～70 v/o 1%並びに固体潤滑剤30～70 v/o 1%を含有することを特徴とする固体潤滑被膜組成物を用いることにより解決されることが見出された。即ち、バインダー樹脂として、引張強度100 MPa以上という強度の高いポリアミドイミド樹脂を用いることにより、コーティング膜の耐摩耗性が向上するとともに、固体潤滑剤の保持力が増大し、固体潤滑剤等の脱落が減少し、摺動特性が向上することが見出されたものである。

【0008】 更に、固体潤滑剤の0.3～10 v/o 1%を摩擦調整剤及び極圧剤のうちの少なくとも1種で置き換えることにより、耐摩耗性や耐焼付性が更に格段と向上する。

【0009】 本発明は、更にかかる組成物を軸受基材表面に被覆形成したことを特徴とする滑り軸受材料に関するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】 本発明の熱硬化性樹脂は、引張強度100 MPa以上のポリイミド樹脂及びポリアミドイミド樹脂から選択される少なくとも1種の樹脂である。具体的には、芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミドイミド、又はそのジイソシアネート変性、B P D A変性、スルホン変性樹脂のワニスなどを使用することができる。

【0011】 引張強度100 MPa以上のポリイミド樹脂及びポリアミドイミド樹脂は、架橋点密度を増やし、分子をより密接に架橋させ、分岐度を増大させることにより容易に得ることができる。更に、架橋前の分子の分子量を下げるより効果的である。その場合、耐熱性が低下する傾向があるため、更に芳香族基を付加させることができが好ましい。これにより、引張強度が高く且つ耐熱性に優れたポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂を得ることができる。

【0012】 なお、本発明におけるポリイミド樹脂及びポリアミドイミド樹脂の引張強度（J I S K 7127）は、フィルム膜厚10～15 μm（幅10 mm）、引張速度5 mm／分、試験温度25°Cにて測定した値である。

【0013】 固体潤滑剤としては、二硫化モリブデン（MoS₂）、グラファイト、BN、二硫化タンクスステン（WS₂）、P T F E、フッ素系樹脂、Pb等を挙げることができる。グラファイトは天然、人造グラファイトのいずれでもよいが、人造グラファイトが耐摩耗性の観点から好ましい。これらの固体潤滑剤は、摩擦係数を低く且つ安定にする作用とともに、なじみ性を有する。これ

らの作用を十分に発揮させるために、固体潤滑剤の平均粒径は $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、特に $0.2\sim1.0\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0014】本発明では、ポリイミド樹脂及びポリアミドイミド樹脂のうちの少なくとも1種の樹脂 $30\sim70\text{ v/o }1\%$ に対して、固体潤滑剤 $30\sim70\text{ v/o }1\%$ を使用する。この配合量において、本発明の引張強度の高いポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂を含む固体潤滑被膜中において、固体潤滑剤が強固に保持され、充分な耐焼付性となじみ性が得られるとともに、耐摩耗性も十分に発揮される。

【0015】本発明の固体潤滑被膜組成物は、更に、摩擦調整剤及び/又は極圧剤を含有することが好ましい。

【0016】極圧剤としては、 ZnS 、 Ag_2S 、 CuS 、 FeS 、 FeS_2 、 Sb_3S_2 、 PbS 、 Bi_2S_3 、 CdS 等の如き硫黄含有金属化合物、チラウム類、モルフォリン・ジサルファイド、ジチオ酸塩、スルフィド類、スルフォキサイド類、スルフォン酸類、チオホスフイネート類、チオカーボネート類、ジチオカーボメート類、アルキルチオカルバモイル類、硫化オレフィン等の硫黄含有化合物、塩素化炭化水素等のハロゲン系化合物、ジチオリン酸亜鉛などのチオリン酸塩やチオカルバミン酸塩等の有機金属系化合物、ジチオリン酸モリブデン、ジチオカルビミニ酸モリブデン等の有機モリブデン化合物などを挙げることができる。

【0017】また、極圧剤の平均粒径は好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。極圧剤を添加する場合は、上記固体潤滑剤 $30\sim70\text{ v/o }1\%$ のうち、 $0.5\sim1.0\text{ v/o }1\%$ 、特に $1\sim5\text{ v/o }1\%$ を極圧剤で置き換えることが好ましい。

【0018】極圧剤を添加することにより、特に一時的に固体接触がおこるような不十分な潤滑条件下や片当たり等の場合においても、十分な耐摩耗性や耐焼付性が得られるものである。その作用機構は定かではないが、一時的な固体接触により、その時の摩擦熱やせん断応力から固体潤滑被膜が破断されやすい状況下において、固体潤滑被膜に分散された極圧剤が効果的に作用するものと推定される。即ち、固体潤滑剤とその皮膜中に含まれた極圧剤により油が強固に保持され、かつ境界潤滑被膜が破断しにくいため、円滑な摺動面となり、耐焼付性及び耐摩耗性が保持されるものと推定される。

【0019】摩擦調整剤としては、 CrO_2 、 Fe_3O_4 、 PbO 、 ZnO 、 CdO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 SnO_2 などの酸化物や、 SiC 、 Si_3N_4 などの化合物等を挙げることができる。摩擦調整剤を添加する場合は、上記固体潤滑剤 $30\sim70\text{ v/o }1\%$ のうち、 $0.3\sim1.0\text{ v/o }1\%$ 、特に $0.5\sim5\text{ v/o }1\%$ を摩擦調整剤で置き換えることが好ましい。摩擦調整剤を添加することにより、耐摩耗性が向上する。特に極圧剤と併用することにより、摩擦調整剤による耐摩耗性向上と、極圧剤

による油の保持とが相乗的に作用して、耐摩耗性が格段と向上する。

【0020】本発明では、固体潤滑被膜組成物を調製するにあたり、適量の有機溶剤（希釈剤）を用いることができる。有機溶剤は、粘度を調整して混合を容易とするものであり、ポリアミドイミド樹脂を溶解可能なものであれば特に制限なく用いられる。例えば樹脂がポリアミドイミドであれば、キシレン、N-メチル-2-ピロリドン、トルエンなどを組成物 100 重量部に対して $10\sim300$ 重量部用いることができる。

【0021】本発明では、上記のポリアミドイミド樹脂及び固体潤滑剤、更に必要に応じて摩擦調整剤及び極圧剤を含有する組成物を、軸受基材表面に被覆形成することにより、耐摩耗性及び摺動特性に優れた滑り軸受材料を得ることができる。

【0022】軸受基材としては、銅合金、アルミニウム合金などの金属、あるいは樹脂等を挙げができる。

【0023】軸受合金は、特に組成が限定されないが、アルミニウム系合金としては、好ましくは 10重量\% 以下の Cr 、 Si 、 Mn 、 Sb 、 Sr 、 Fe 、 Ni 、 Mo 、 Ti 、 W 、 Zr 、 V 、 Cu 、 Mg 、 Zn などと、 20重量\% 以下の Sn 、 Pb 、 In 、 Tl 、 Bi の1種又は2種以上を含有する合金を好ましく使用することができる。前者の群の元素は主として強度、耐摩耗性を付与し、後者の群の元素は主としてなじみ性を付与する。前者と後者を組み合わせて使用することが好ましい。

【0024】以下固体潤滑被膜の被覆（コーティング）法を説明する。銅合金、アルミニウム合金、樹脂等の基材を滑り軸受形状のライニングに加工した後、苛性ソーダなどのアルカリ処理液中において脱脂処理し、続いて水洗及び湯洗を行い表面に付着したアルカリを除去する。例えば、固体潤滑被膜の密着性を高くする必要があるとき、脱脂後アルカリエッティングと酸洗との組合せ等の化学的処理によりライニングの表面を粗面化する、ショットブラストなどの機械的処理によりライニング表面を粗面化する、ボーリング加工（？）等によりライニング表面に凹凸を形成する等の方法をとることができる。更に密着性を高める必要があるときは、ライニング表面に厚み $0.1\sim5\text{ }\mu\text{m}$ のリン酸亜鉛又はリン酸亜鉛カルシウム化成処理を施してもよい。ボーリングなどの下地処理と化成処理を組み合わせると、極めて密着性が高い潤滑膜層が得られる。

【0025】湯洗後温風乾燥し、適当な希釈剤で希釈した本発明の組成物をスプレーでライニング上に塗布し、 $150\sim300\text{ }^\circ\text{C}$ で乾燥・焼結する。成膜後の表面粗さが粗いときはバフ等による平滑化処理を行う。スプレー法の他に、タンブリング法、浸漬法、はけ塗り法、印刷法などの方法により固体潤滑被膜を被覆形成することができる。潤滑膜の厚みは $1\sim50\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ま

しい。

【0026】

【実施例】以下、本発明を実施例により例証するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0027】実施例1～5及び比較例1～3

ポリアミドイミド樹脂A (HPC-改、日立化成製、引張強度125 MPa) 60 v/o 1%及び固体潤滑剤として二硫化モリブデン40 v/o 1%と、有機溶剤適量とをボールミルに投入し、3時間粉碎混合して実施例1の固体潤滑被膜組成物とした。

【0028】次に、裏金鋼板上にアルミニウム系合金 (Al-11Sn-1.8Pb-1Cu-3Si) からなるライニング材が圧接された半割円筒状等の軸受表面を脱脂した後、ショットブラスト処理により粗面化して4 μm Rz の表面粗さとした。次いで、上記固体潤滑被膜組成物をエアスプレーで約10 μmの膜厚となるように吹きつけ、その後220°Cで約30分間加熱硬化させて固体潤滑被膜を形成し、滑り軸受（メタル用オーバレイ）を製造した（実施例1）。

【0029】一方、上記実施例1で調製した固体潤滑被膜組成物において、ポリアミドイミド樹脂として、ポリアミドイミド樹脂B (HPC、日立化成製、引張強度90 MPa) を用いて比較用固体潤滑被膜組成物を調製した以外は、実施例1と同様にして、潤滑膜を形成し、滑

表1

	PAIの 引張強度	組成比				耐摩耗性 (μm)	耐焼付性 (kN)
		PAI	MoS ₂	ZnS	Al ₂ O ₃		
実施例1	125 MPa	60	40	—	—	2.0	9以上
2	"	60	37	3	—	1.0	9以上
3	"	60	35	3	2	0.5	9以上
4	"	30	70	—	—	4.0	9以上
5	"	70	30	—	—	4.0	9以上
比較例1	90 MPa	60	40	—	—	6.0	9以上
2	125 MPa	75	25	—	—	—	7
3	"	25	75	—	—	10.0	9以上

（組成比の単位はv/o 1%）

【0033】表1の結果から、本発明の組成物を被覆形成的した固体潤滑被膜は、耐摩耗性及び耐焼付性が格段と向上していることが明らかである。

【0034】実施例6及び比較例4

実施例1において、ポリアミドイミド樹脂A 60 v/o 1%及び二硫化モリブデン40 v/o 1%の変わりに、ポリアミドイミド樹脂A 50 v/o 1%、固体潤滑剤としてPTFE 25 v/o 1%及びグラファイト25 v/o 1%を用いて固体潤滑被膜組成物を調製し、更に軸受基材としてSPCC鋼板を用い、すべり軸受としてブッシュ形状とし

り軸受を製造した（比較例1）。

【0030】更に、上記実施例1で調製した固体潤滑皮膜組成物において、用いたポリアミドイミド(PAI)及び二硫化モリブデン(MoS₂)の量、及び必要に応じて、極圧剤としての硫化亜鉛(ZnS)及び摩擦調整剤としての酸化アルミニウム(Al₂O₃)の量を、表1に示す通りの組成比に変更して各固体潤滑被膜組成物を調製した以外は、実施例1と同様にして、固体潤滑被膜を形成し、各滑り軸受を製造した（実施例2～5及び比較例2、3）。

【0031】上記の通りにして得られた各軸受のメタル用オーバーレイとしての性能を評価するために、耐焼付性試験と耐摩耗性試験を行った。結果を表1に併記する。なお、耐摩耗性試験は、潤滑油として10W-30CD（キャッスル製）を500cc/minの量で使用し（軸入口の油温100°C）、荷重9kN（30MPa）にて7.1m/s（3000rpm）で5時間回転させたときの軸受摩耗深さ（μm）を測定した。また耐焼付試験は、潤滑油として10W-30CD（キャッスル製）を500cc/minの量で使用し、荷重は30分毎に1kNの荷重漸増（最大9kN）で、速度7.1m/sで行った。

【0032】

【表1】

た他は実施例1と同様にして滑り軸受材料を製造した（実施例6）。

【0035】また、上記実施例6における固体潤滑被膜組成物において、ポリアミドイミド樹脂として、ポリアミドイミド樹脂Aの代わりにポリアミドイミド樹脂Bを用いて比較用固体潤滑被膜組成物を調製した以外は、実施例6と同様にして固体潤滑被膜を形成し、ブッシュ形状の滑り軸受を製造した（比較例4）。

【0036】上記ブッシュ用コーティング材としての摩耗量を、図1の条件で測定したところ、表2に示すよう

に、本発明の軸受材料は、優れた耐摩耗性が得られた。

【0037】

【表2】

表2

PAIの 引張強度	組成比			耐摩耗性	
	PAI	PTFE	グラファイト		
実施例 6	125 MPa	50	25	25	15 μm
比較例 4	90 MPa	50	25	25	5 μm

(組成比の単位は v o 1 %)

【0038】

【発明の効果】本発明の固体潤滑被膜組成物によれば、耐摩耗性及び耐焼付性が格段と向上し、摺動特性の優れ

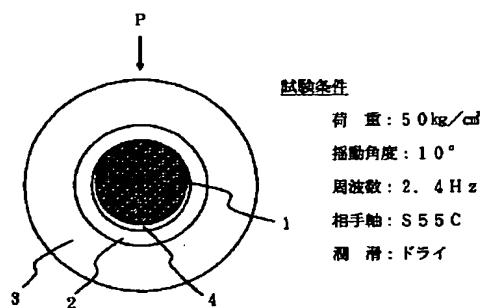
た固体潤滑被膜を形成することができる。更に、本発明の固体潤滑被膜を有する滑り軸受材料は、優れた耐摩耗性及び耐焼付性を有することから、特に自動車やその他の産業機械のエンジンにおける滑り軸受材料のオーバレイ、ターボフローティングブッシュ、エンドベアリング、冷凍機器等の軸受などに好適に使用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、実施例6で製造したブッシュ形状の滑り軸受の耐摩耗性の試験条件を示す図である。

- 1 軸
- 2 ブッシュ
- 3 ハウジング
- 4 ブッシュと軸との隙間

【図1】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 10 M 149/18

C 10 M 149/18

F 16 C 33/10

F 16 C 33/10

D

// C 10 N 20:00

30:06

40:02

50:08

(72) 発明者 壁谷 泰典

愛知県豊田市緑ヶ丘3丁目65番地 大豊工業株式会社内